

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-031165

(43)Date of publication of application : 08.02.1994

(51)Int.Cl.

B01J 23/40
B01J 23/58
B01J 23/64
B01J 23/74
B01J 23/76
B01J 23/78
B01J 23/89
B01J 35/06
C01B 3/40

(21)Application number : 04-188200

(71)Applicant : SEKIYU SANGYO KASSEIKA CENTER
COSMO OIL CO LTD

(22)Date of filing : 15.07.1992

(72)Inventor : TAWARA KINYA
IWANAMI HIKOICHI

(54) THIN FILM-LIKE CATALYST FOR STEAM REFORMING

(57)Abstract:

PURPOSE: To miniaturize a reactor packed with a catalyst decrease installation area and the volume device of by forming a layer containing a material selected from Ni, Ru, Rh, Pt, Pd and these oxides as a catalytically active component on the surface of a core made of metal or ceramics and forming the catalyst excellent in efficiency of heat transfer.

CONSTITUTION: The layer containing the material selected from Ni, Ru, Rh, Pt, Pd and these oxides is formed on one part or all part of the surface of the core 0.01-3mm in thickness made of the metal or the ceramics to constitute the thin film type catalyst for steam reforming 0.015-3.5mm in thickness. Then, the catalyst is preferably applied to the fuel reformer for fuel cell using hydrocarbons or alcohols as the fuel and a small-sized on-site fuel cell package is easily put into practice.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3313766

[Date of registration] 31.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-31165

(43)公開日 平成6年(1994)2月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/40		M 8017-4 G		
23/58		M 8017-4 G		
23/64	1 0 3	M 8017-4 G		
23/74	3 2 1	M 8017-4 G		
23/76		M 8017-4 G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-188200	(71)出願人	590000455 財団法人石油産業活性化センター 東京都港区麻布台2丁目3番22号
(22)出願日	平成4年(1992)7月15日	(71)出願人	000105567 コスモ石油株式会社 東京都港区芝浦1丁目1番1号
		(72)発明者	俵 欣也 埼玉県浦和市前地3丁目9番9号
		(72)発明者	岩波 彦一 茨城県猿島郡五霞村元栗橋5087番地10号
		(74)代理人	弁理士 有賀 三幸 (外2名)

(54)【発明の名称】 水蒸気改質用薄膜状触媒

(57)【要約】

【構成】 金属又はセラミックよりなる厚さ0.01～3mmの芯の表面の一部又は全部に、Ni、Ru、Rh、Pt、Pdおよびこれらの酸化物から選ばれる物質を触媒活性成分として含有する層を形成せしめてなる、厚さ0.015～3.5mmの水蒸気改質用薄膜状触媒。

【効果】 伝熱効率が優れ、この触媒を充填した反応器は大幅に小型化することができ、設置面積、装置容積ともにきわめて小さくすることができる。従って炭化水素類又はアルコール類を燃料とする燃料電池用の燃料改質装置として好ましく適用することができ、小型オンサイト燃料電池パッケージが容易に実用化できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属又はセラミックよりなる厚さ0.01～3mmの芯の表面の一部又は全部に、Ni、Ru、Rh、Pt、Pd及びこれらの酸化物から選ばれる物質を触媒活性成分として含有する層を形成せしめてなる、厚さ0.015～3.5mmの水蒸気改質用薄膜状触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭化水素類又はアルコール類と水蒸気との反応により水素を含有するガスを得る反応を行うことのできる水蒸気改質反応用の触媒に関し、特に、炭化水素類又はアルコール類を燃料とする燃料電池用の燃料改質装置として好ましく適用することのできる設置面積および反応器容積を小さくした薄型水蒸気改質反応器用の触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の炭化水素類又はアルコール類と水蒸気との反応により水素を含有するガスを得る反応を行うことのできる水蒸気改質用触媒は、5～20mmの厚み

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような従来の成型触媒を用いた反応装置は、水素発生量の少ないわりに、設置面積および装置容積が大きかった。従って、小型オンサイト型燃料電池パッケージを組み立てるときに、パッケージ全体を小型にすることの大きな障害になっていた。この障害を乗り越える手段として、近年、比較的大きな口径の二重円筒の内部を燃焼室とし、外周の部分にペレット状に成型した水蒸気改質用触媒を充填した水蒸気改質反応装置が提案され、これらの問題点がある程度改良された。しかし、この装置は、未だその中心に大きな燃焼室が残る点が問題であった。

【0004】特開昭62-167203号公報においては、この点の改良として、燃焼室も矩形状にし、水蒸気改質反応室と交互に配列した反応装置が提案された。しかし、この提案においても、ペレット状の触媒が水蒸気改質部分と燃焼部分とに使用されているため、設置面積、装置容積ともにまだ十分に小さいとは言えない。上記の改良された比較的大きな口径の二重円筒式反応装置、燃焼室も矩形状にし水蒸気改質反応室と交互に配列した反応装置（以下、これらをまとめて改良型反応装置と言う）のいずれにおいても、燃焼室および水蒸気改質反応室を構成しているコンパートメントの大きさは、実用的には一つのコンパートメントの幅当たり、20～60mm程度は必要であり、これら改良型反応装置全体としては、設置面積、装置容積ともにまだかなりの大きさになる。このため、さらに小型化を進めることが求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的

2

は炭化水素類又はアルコール類と水蒸気とを反応させて水素を生成させる水蒸気改質反応において、反応器を従来のものよりも極端に薄くすることができ、従って設置面積、装置容積ともに上記改良反応装置よりも大幅に小さくすることのできる全く新しい触媒を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の芯と触媒活性成分とを組み合わせることで、水蒸気改質触媒は薄膜状とすることができ、これを用いれば水蒸気改質室をプレート状の薄型として、水蒸気反応装置の設置面積、反応器容積ともに極く小さくすることができ

【0007】すなわち、本発明は金属又はセラミックよりなる厚さ0.01～3mmの芯の表面の一部又は全部に、Ni、Ru、Rh、Pt、Pd及びこれらの酸化物から選ばれる物質を触媒活性成分として含有する層を形成せしめてなる、厚さ0.015～3.5mmの水蒸気改質用薄膜状触媒を提供するものである。

【0008】本発明触媒を構成する芯は、水蒸気改質反応に悪影響を及ぼさず、触媒活性成分を固定し得る金属又はセラミックスであれば特に制限されない。金属としては、鉄鋼、アルミナ、ジルコニア、タングステン、モリブデン、クロム等が挙げられる。このうち、鋼としてはオーステナイト系ステンレス鋼 AISI 316、304、321、347、309、310、314、インコネル、HK-40又はフェライト系ステンレス鋼 AISI 410、430、431、446等が挙げられる。また、セラミックスとしては窒素ケイ素、炭化ケイ素、窒化ホウ素、サイアロン、ムライト等が挙げられる。

【0009】これら芯物質の形状は、触媒全体を薄膜状にし得る形状であれば特に制限されず、箔状、シート状、繊維状、布状等のいずれでもよい。なお、繊維状にする場合、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、タングステン繊維、モリブデン繊維、銅線、アルミナウスカ、鉄ウスカ、クロムウスカ、窒化ホウ素繊維、炭化ケイ素繊維、炭化ケイ素ウスカ、窒化ケイ素ウスカなどを使用できる。

【0010】芯の厚さは0.01～3mmであるが、0.1～0.5mmがより好ましい。0.01mm未満では強度が不足することがあり、3mmを超えると十分に薄い触媒を成型するのが困難になる。

【0011】これらの芯の表面の一部又は全部に形成される層には、触媒活性成分としてNi、Ru、Rh、Pt、Pdおよびこれらの酸化物から選ばれる物質を含有する。より具体的には、Ni、NiO、Ru、Rh、Pt、Pdが挙げられる。この触媒層には、さらに通常の水蒸気改質用触媒に用いられる担体成分および触媒活性

助成分を含有せしめることができる。これらの成分としては例えば、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 CoO 、 WO_3 、 MoO_3 、 SiO_2 、 La_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 K_2O 、 CeO 、 Fe_2O_3 等が挙げられる。なお、この触媒層にはこれらの成分に外に強度を補強するための成分その他の成分が含まれていてもよい。

【0012】また、これらの触媒層への各成分の配合量は使用する成分等により異なるが、 Ni 、 Ru 、 Rh 、 Pt 、 Pd 又はこれらの酸化物は0.1～30重量%、触媒活性助成分は0.1～10重量%（以下、単に%で示す）、担体成分は約60～98%であることが好ましい。

【0013】これらの触媒主活性成分、触媒活性助成分および担体成分よりなる触媒成分の層を芯の表面に形成させるには、例えば次の4種の方法を採用すればよい。

(1) 真空蒸着法：高真空中で、触媒成分を高温に加熱して蒸発させ、該蒸気を芯に衝突させ、ここで冷却・凝固させる。

【0014】(2) スパッタ法：数十eV以上の運動エネルギーを持つイオンビームを、固体の触媒成分の表面に照射すると、該成分の表面近傍に存在する原子が、該イオンビームの持つ運動エネルギーの一部を得て真空中に放出され、該原子が芯表面に到達して膜を形成する。このイオンビームとしては、 Ar や Kr 等の不活性物質が使用され、イオンビームを発生させるスパッタ方式としては、直流2極スパッタリング、直流バイアススパッタリング、非対称交流スパッタリング、ゲッタスパッタリング、高周波スパッタリング等が使用される。

【0015】(3) 化学的方法：触媒成分からなる化合物や単体のガスを芯上に供給し、気相中又は芯表面での化学反応により、所望の触媒成分層を形成する。

【0016】(4) 浸漬塗布法：先ず、芯を上記の触媒成分のうちの担体成分の溶液に浸漬して該担体成分溶液を塗布し、この塗膜を高温、短時間で焼付ける。この浸漬塗布および焼付け操作を繰り返して所望厚みの担体成分膜とし、この膜を上記より高温かつ長時間で焼付ける。次いで、該担体成分膜に、上記の触媒成分のうちの活性成分や第三成分を担体成分の場合と同様の浸漬塗布法により担持させ、高温で長時間焼成する。芯に金属を使用した場合、金属表面層に砂目を立てる前処理が塗布表面の密着性の向上に役立ち、さらに、金属表面を Al 又は Zr で合金化し、それを、酸化させて Al_2O_3 、 ZrO_2 の表面層を作っておいて担体塗布層との、密着性をよくする等の前処理をしておくのが好ましい。

【0017】形成される触媒成分の層は、0.005～2mm程度、特に0.01～1mm程度が好ましい。あまり厚すぎると、薄膜状とする意義がなくなり、逆にあまり薄すぎると触媒効果を十分に奏さなくなる。

【0018】また、かくして得られた本発明水蒸気改質用薄膜状触媒の厚さは芯と触媒成分層の厚さにより決定

されるが、0.015～3.5mmの範囲であり、好ましくは0.1～2mmの範囲である。0.015mm未満では触媒効果が十分でない、強度が不足する等の欠点があり、3.5mmを超えると薄膜状にする意義がなくなる。なお、本発明触媒の形状は薄膜状であるが、ここで薄膜状とは、厚さが薄い形状であることをいい、その長さ、幅は限定されない。そしてその形状は芯の形状によって決定される。

【0019】本発明の触媒を用いれば、水蒸気改質反応器を薄型とすることができる。当該薄型水蒸気改質反応器は、例えば図1のように多重に重ねられたプレート状のコンバーメントを、一つおきに、加熱室と、水蒸気改質薄膜状触媒を具備する反応室として構成することにより、達成される。このような薄型水蒸気改質反応器の反応室内に本発明薄膜状触媒を保持するには、例えば図2のようにプレート状反応室側壁9と薄膜状触媒1の間に流体の流れが確保できる薄いスペーサー（例えば金網）8を用い、これを図示するように波形に折り曲げ、この折り曲げた2枚のスペーサー8で薄膜状触媒1を挟んで、反応室内に設置する。

【0020】本発明の薄膜状触媒を用いて水蒸気改質できる原料としては、公知の炭化水素類、アルコール類、例えば $C_1 \sim C_4$ の炭化水素、ナフサ灯油の炭化水素、 $C_1 \sim C_4$ のアルコール、 C_5 以上のアルコール等が挙げられる。また、これらの原料を本発明薄膜状触媒を用いて水蒸気改質する際の反応条件は、概ね、温度約200～900℃、圧力30kq/cm²以下（絶対圧）、好ましくは約0.5～15kq/cm²、 $LHSV$ 約0.5～6h⁻¹、 S （水蒸気）/ C （炭素）（モル比）約2～5とすることが好ましい。

【0021】

【作用】水蒸気改質反応の速度自体は非常に早いものであるが、水蒸気改質反応は非常に大きな吸熱反応であるため、実質的な反応速度は伝熱速度により制限される結果となっている。これまで、伝熱面積の改善策として、プレート形式の反応管を改良することも試みられたが、それだけでは不十分であった。

【0022】すなわち、プレート形式の反応管に従来のベレット状成型触媒を充填して反応室を構成し、この反応室の厚みを薄くして単位触媒当たりの伝熱面積を増やそうとした。しかし、反応床の圧力損失の関係上、ベレットサイズは3mm程度が限界であり、そのため反応室の厚みも10mmぐらいが限度であった。しかも、反応室内のガス体の流れは、ベレット触媒の間隙を通るため、反応室の壁部における境界部分での流れが悪くなり、伝熱の障害になっていた。

【0023】これに対し、本発明の薄膜状触媒を用いれば、従来のベレット状の触媒を使用する場合に比べ、反応室の厚み（プレートの間隔）をきわめて小さくすることができ、上記の伝熱面積の問題を解決することができ

る。すなわち、触媒が薄膜状であるため、圧力損失が生ぜず、プレート間隔を狭くすることができるとともに、プレート部における境界部分でのガス体の流れが良好となって、該部分での伝熱抵抗が生じない。しかも、本発明の薄膜状触媒は、触媒自体の伝熱面積を広げる。

【0024】これらにより、本発明の薄膜状触媒を用いた反応器では、伝熱速度が改善され、従来のペレット状の触媒を使用する場合よりも高速の反応が可能となり、この結果として、設置面積および反応器容積が従来のペレット状の触媒を使用する場合より大幅に減少する。

【0025】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0026】実施例1

アルミナが形成されやすいように表面処理されたオーステナイト系ステンレス鋼 AISI316 (40mm×40mm×0.1mm) の芯となる金属箔を水酸化アルミの溶液（ゾル）に浸漬塗布し、600℃で2分間焼付ける。この浸漬塗布・焼付けの操作を繰り返し所望の厚み0.5mmを得る。これを1000℃で30分焼成する。次いで硝酸カリウムの水溶液および硝酸ニッケルの水溶液を*

* 用い、それぞれに浸漬し、900℃で2時間焼成し、芯上のアルミナにK₂O 5%、NiO 15%が担持された厚み0.65mmの触媒Aを調製した。

【0027】実施例2

実施例1における硝酸カリウムの替りに塩化バリウムの水溶液に浸漬し、乾燥し、還元を行い、実施例1と同じ方法で芯上のアルミナにPd 1.5%、NiO 15%が担持された厚み0.63mmの触媒Bを調製した。

【0028】実施例3

10 実施例2における塩化バリウムの替りに塩化白金酸および塩化ルテニウム（III）を使用した以外は実施例1と同じ方法で芯上のアルミナにPt（1.5%）/NiO（15%）が担持された厚み0.6mmの触媒CとRu（1.5%）/NiO（15%）が担持された厚み0.6mmの触媒Dを調製した。

【0029】実施例4

触媒の芯となる金属箔の素材を替えて、実施例1と同じ方法により、表1の触媒を調製した。触媒成分は、実施例1と同じ。

【0030】

【表1】

芯	芯の厚み (mm)	触媒の厚み (mm)	
インコネル	0.5	1.0	触媒 E
AISI304	0.8	1.7	触媒 F
HK-40	1.2	2.7	触媒 G
Ni	0.3	0.5	触媒 H

【0031】実施例5

触媒の芯となる金属箔に替えてセラミックシート又は繊維を使用して、水酸化アルミの溶液（ゾル）に浸漬塗布し、600℃で2分間焼付ける。この浸漬塗布・焼付けの操作を繰り返し所望の厚みを得る。これを1000℃で30分焼成する。次いで、硝酸ニッケルの水溶液を用い、それぞれに浸漬し、900℃で2時間焼成し、次いで助触媒として、La₂O₃、BaO、ZrO₂、Fe₂O₃を担持した表2の触媒を調製した。

【0032】

【表2】

芯	芯の厚み (mm)	触媒成分	触媒の厚み (mm)
アルミナ繊維 (アミ状)	0.1	NiO (15%) / La ₂ O ₃ (10%) / Al ₂ O ₃	0.7
窒化ケイ素 (シート状)	0.5	NiO (15%) / BaO (5%) / Al ₂ O ₃	1.1
炭化ケイ素繊維 (アミ状)	0.3	NiO (15%) / ZrO ₂ (10%) / Al ₂ O ₃	0.95
炭化ケイ素繊維 (布状)	0.4	NiO (15%) / Fe ₂ O ₃ (7%) / Al ₂ O ₃	1.0

*【0033】実施例6

実施例1と同様にしてオーステナイト系ステンレス鋼 AISI 316 の箔に水酸化アルミを浸漬塗布、焼付け、焼成してステンレス上にアルミナ層を形成した(厚み0.5mm)。次いで硝酸ジルコニルの水溶液に浸漬し、900℃で3時間焼成し、塩化ルテニウム(III)の水溶液に浸漬し、乾燥し、還元を行った。芯上のアルミナにZrO₂ 5%、Ru 2%が担持された厚み0.62mmの触媒Iを調製した。

10 【0034】実施例7

硝酸ジルコニルの替りに硝酸バリウムの水溶液を用いて550℃で3時間焼成以外は、実施例6と同じ方法で芯上のアルミナにRu 2%、BaO 5%が担持された厚み0.65mmの触媒Jを調製した。

【0035】実施例8

実施例6における硝酸ジルコニルの替りに硝酸クロム(III)を塩化ルテニウム(III)の替りに塩化パラジウムおよび塩化白金酸を使用した以外は実施例6と同じ方法で芯上のアルミナにPd(1.5%) / Cr₂O₃

20 (1.5%)が担持された厚み0.6mmの触媒KとPt(1.5%) / Cr₂O₃ (1.5%)が担持された厚み0.6mmの触媒Lを調製した。

【0036】実施例9

触媒の芯となる金属箔の素材を替えて、実施例6と同じ方法により、表3の触媒を調製した。触媒成分は、実施例1と同じ。

【0037】

【表3】

30

*

芯	芯の厚み (mm)	触媒の厚み (mm)	
AISI 304	0.3	2.5	触媒M
Ni	0.5	0.8	触媒N
HK-40	0.7	1.0	触媒O
インコネル	0.9	1.9	触媒P

【0038】実施例10

触媒の芯となる金属箔に替えてセラミックシート又は繊維を使用して、水酸化ジルコニウム溶液に浸漬塗布し、600℃で2分間焼付ける。この浸漬塗布・焼付けの操

作を繰り返し所望の厚み(ジルコニア量0.8g)を得る。これを900℃で30分焼成する。次いで塩化ロジウム水溶液に浸漬し、乾燥し、還元を行う。次いで助触媒として、CaO、BaO、NiO、CeO、La₂O₃

50

の担持した表4の触媒を調製した。

【0039】

【表4】

芯	芯の厚み (mm)	触 媒 成 分	触媒の厚み (mm)
アルミナ繊維 (アミ状)	0.01	Rh (1.5%) / La ₂ O ₃ (3%) / CaO (8%) / ZrO ₂	0.65
炭化ケイ素繊維 (布状)	0.4	Rh (1.5%) / BaO (5%) / CeO (1.5%) / ZrO ₂	0.95
窒化ケイ素 (シート状)	0.5	Rh (1.5%) / NiO ₂ (2%) / La ₂ O ₃ (5%) / ZrO ₂	1.15

【0040】試験例1

実施例1、4、6および6により、調製された触媒を図1の反応室6（内寸40mm×40mm×4mm）の中央に、図2のようにプレート状反応室側壁と薄膜状触媒1の間に流体の流れが確保できる薄いスペーサー（金網）8を用い、2枚のスペーサーで薄膜状触媒1を挟んで、反応室内に設置し、反応室両側に加熱室を設けた。以上のように構成された改質反応器を使用し、ライン2より改質原料として十分脱流された灯油（硫黄分0.18ppm）と水蒸気を用い、反応室出口温度を800℃に保つように加熱室7に高温のガス（別の燃焼設備で得たガス）をライン3から導入して改質反応を行った。この結果を表5に示す。また比較のために、従来のペレット状触媒の（触媒Aと同量のAl₂O₃を担体とし、NiO 15%およびK₂O 5%を活性金属とするもの又はペレット状触媒b（触媒1と同量のAl₂O₃を担体とし、Ru 2%およびZrO₂ 5%を活性金属とするもの）を充填した円筒型反応器により、十分脱流された灯油（硫黄分0.18ppm）と水蒸気を用い、反応室出口温度を800℃に保ちながら改質反応を行った結果を表6に示す。

【0041】

【表5】

11

12

	触媒 A	触媒 F	触媒 G	触媒 I	触媒 M	触媒 P
反応室 6 出口温度 (°C)	800	830	830	800	830	830
反応室 6 圧力 (kg/cm ²)	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
LHSV (h ⁻¹)	4.3	9.8	16.1	4.3	15.6	10.8
S/C (mol/mol)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
改質ガス組成						
H ₂ (vol%)	69.7	69.8	69.9	69.4	69.9	69.8
CO (vol%)	11.5	11.2	11.1	11.6	11.2	11.3
CH ₄ (vol%)	2.1	1.8	1.6	2.2	1.6	1.7
CO ₂ (vol%)	16.7	17.2	17.4	16.8	17.3	17.2

【0042】

* * 【表6】

	ペレット状触媒	
	a	b
反応室出口温度 (°C)	800	800
反応室圧力 (kg/cm ²)	8.5	8.5
LHSV (h ⁻¹)	1.0	1.0
S/C (mol/mol)	4.0	4.0
改質ガス組成		
H ₂ (vol%)	69.8	68.9
CO (vol%)	11.5	11.3
CH ₄ (vol%)	2.2	2.4
CO ₂ (vol%)	16.5	16.4

【0043】試験例2

実施例2、3、7および8により調製された触媒を試験例1と同様の反応器に設置した。このように構成された改質反応器を使用し、ライン2より改質原料としてメタノールと水蒸気を用い、反応室出口温度を400°Cに保つように加熱室7に高温のガス（別の燃焼設備で得たガス）をライン3から導入して改質反応を行った。この結果を表7に示す。また比較のために、従来のペレット状触媒c（触媒Bと同量のAl₂O₃を担体とし、NiO

15%およびPd 1%を活性金属とするもの）又はペレット状触媒d（触媒Jと同量のAl₂O₃を担体とし、Ru 2%およびBaO 5%を活性金属とするもの）を充填した円筒型反応器により、改質原料としてメタノールと水蒸気を用い、反応室出口温度を400°Cに保ちながら改質反応を行った結果を表8に示す。

【0044】

【表7】

13

14

	触媒 B	触媒 C	触媒 D	触媒 J	触媒 K	触媒 L
反応室 6 出口温度 (°C)	400	400	400	400	400	400
反応室 6 圧力 (kg/cm ²)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
LHSV (h ⁻¹)	4.6	4.8	4.7	4.6	4.5	4.5
S/C (mol/mol)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
改質ガス組成						
H ₂ (vol%)	66.7	66.8	66.8	66.6	66.9	66.8
CO (vol%)	32.3	32.2	32.3	32.4	32.3	32.3
CH ₄ (vol%)	0	0	0	0	0	0
CO ₂ (vol%)	1.0	1.0	0.9	1.0	0.8	0.9

【0045】

* * 【表8】

	ペレット状触媒	
	c	d
反応室出口温度 (°C)	400	400
反応室圧力 (kg/cm ²)	0.5	0.5
LHSV (h ⁻¹)	1.0	1.0
S/C (mol/mol)	2.0	2.0
改質ガス組成		
H ₂ (vol%)	66.6	66.4
CO (vol%)	32.6	32.6
CH ₄ (vol%)	0	0
CO ₂ (vol%)	0.8	1.0

【0046】試験例3

改質原料として、メタン、ブタン、ナフサを使用して、
 実施例1又は実施例6の方法で調製された触媒を用い、
 図1の反応器を使用して、改質反応を行った。結果を表 40

9および表10に示す。

【0047】

【表9】

	メタン	ブタン	ナフサ
反応室6出口温度(℃)	800	800	800
反応室6圧力(kg/cm ²)	8.5	8.5	8.5
LHSV(h ⁻¹)	4.7	4.7	4.5
S/C(mol/mol)	4.0	4.0	4.0
改質ガス組成			
H ₂ (vol%)	78.4	74.7	73.6
CO(vol%)	9.6	10.9	11.5
CH ₄ (vol%)	0.1	0.2	0.3
CO ₂ (vol%)	11.9	14.2	14.6

【0048】

* * 【表10】

実施例6の触媒を使用した場合

	メタン	ブタン	ナフサ
反応室6出口温度(℃)	800	800	800
反応室6圧力(kg/cm ²)	8.5	8.5	8.5
LHSV(h ⁻¹)	4.6	4.6	4.5
S/C(mol/mol)	4.0	4.0	4.0
改質ガス組成			
H ₂ (vol%)	78.2	74.5	73.4
CO(vol%)	9.8	11.2	11.9
CH ₄ (vol%)	0.2	0.2	0.3
CO ₂ (vol%)	11.8	14.1	14.4

【0049】実施例5および10で調製した触媒を、試験例1と同様にして反応したところ、表5の触媒Aおよび触媒1と同程度の結果が得られた。

【0050】表5～表10から明らかなように本発明の水蒸気改質用薄膜状触媒を充填した反応器は従来のペレット状水蒸気改質触媒を充填した反応器に比べ、反応原料送入速度が4倍以上であるにも拘らず同様に機能しており、ペレット状水蒸気改質触媒を用いた従来の反応器を、本発明の薄膜状水蒸気改質触媒を充填した反応器と同程度の反応原料送入速度まで上げて行くと反応速度の低下が見られた。このことより、本発明の水蒸気改質用薄膜状触媒を充填した反応器は伝熱速度が大きく、反応率が大きいことが証明された。

【0051】

【発明の効果】本発明の水蒸気改質用薄膜状触媒は伝熱効率が優れ、この触媒を充填した反応器は大幅に小型化することができ、設置面積、装置容積ともにきわめて小さくすることができる。従って炭化水素類又はアルコール類を燃料とする燃料電池用の燃料改質装置として好ましく適用することができ、小型オンサイト燃料電池パッケージが容易に実用化できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の薄膜状触媒を充填した反応器の一例を説明するための外観図である。

【図2】図1の断面図である。

50 【符号の説明】

17

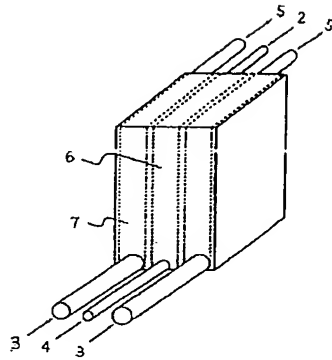
18

- 1 水蒸気改質用薄膜状触媒
- 2 改質原料導入ライン
- 3 高温ガス導入ライン
- 4 改質反応終了後のガス出口ライン
- 5 排熱ガス出口ライン

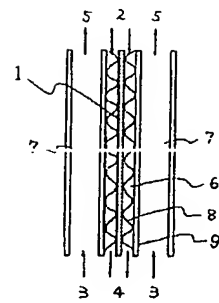
- * 6 反応室
- 7 加熱室
- 8 スペース
- 9 反応室側壁

*

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

B 0 1 J 23/78

23/89

35/06

C 0 1 B 3/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

M 8017-4G

M 8017-4G

G 7821-4G